



1c720 U.S. PTO  
09/760169  
01/12/01

#3

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 100 02 171.9

**Anmeldetag:** 20. Januar 2000

**Anmelder/Inhaber:** Mitsubishi Polyester Film GmbH,  
Wiesbaden/DE

**Bezeichnung:** Transparente, schwerentflammbare, UV-stabile Folie  
aus einem kristallisierbaren Thermoplasten, Verfah-  
ren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

**IPC:** C 08 J, B 32 B, C 08 G

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-  
sprünglichen Unterlagen dieser Anmeldung.**

München, den 02. Juni 2000  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag

Dzierzon

Transparente, schwerentflammbare, UV-stabile Folie aus einem kristallisierbaren Thermoplasten, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

Die Erfindung betrifft eine transparente, schwerentflammbare, UV-stabile, orientierte  
5 Folie aus einem kristallisierbaren Thermoplasten, deren Dicke im Bereich von 5 µm bis 300 µm liegt. Die Folie enthält mindestens ein Flammenschutzmittel und einen UV-Stabilisator und zeichnet sich durch eine gute Verstreckbarkeit, durch sehr gute optische und mechanische Eigenschaften und durch eine wirtschaftliche Herstellung aus. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung dieser Folie und ihre  
10 Verwendung.

Transparente, orientierte Folien aus kristallisierbaren Thermoplasten mit einer Dicke von 1 bis 300 µm sind hinreichend bekannt.

15 Diese Folien enthalten weder UV-Stabilisator als Lichtschutzmittel noch Flammenschutzmittel. Aus diesem Grund eignen sich weder die Folien noch die daraus hergestellten Artikel für Außenanwendungen, wo ein Brandschutz bzw. eine Schwerentflammbarkeit gefordert ist. Die Folien erfüllen nicht die Brandtests nach DIN 4102, Teil 2 und Teil 1, und auch nicht den UL-Test 94.

20 Bei Außenanwendungen zeigen die bekannten Folien bereits nach kurzer Zeit eine Vergilbung und eine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften infolge eines photooxidativen Abbaus durch Sonnenlicht.

25 In der EP-A-0 620 245 sind Folien beschrieben, die hinsichtlich ihrer thermischen Stabilität verbessert sind. Diese Folien enthalten Antioxidationsmittel, welche geeignet sind, in der Folie gebildete Radikale abzufangen und gebildetes Peroxid abzubauen.

Ein Vorschlag, wie die UV-Stabilität solcher Folien zu verbessern wäre, ist dieser Schrift jedoch nicht zu entnehmen.

5 In der DE- A 23 46 787 ist ein schwerentflammbarer Kunststoff beschrieben. Neben dem Kunststoff als solchem ist auch seine Verwendung zur Herstellung von Folien und Fasern beansprucht.

10 Bei der Herstellung von Folien mit diesem, in der DE-A beanspruchten, phospholan-modifizierten Rohstoff zeigten sich folgende Defizite:

Der Kunststoff ist sehr hydrolyseempfindlich und muß sehr gut vorgetrocknet werden. Beim Trocknen mit Trocknern, die dem Stand der Technik entsprechen, verklebt der Kunststoff, so dass die Herstellung einer Folie, wenn überhaupt, nur unter schwierigsten Bedingungen gelingt. Die unter extremen und unwirtschaftlichen Bedingungen  
15 hergestellten Folien verspröden bei Temperaturbelastungen, d. h. die mechanischen Eigenschaften gehen aufgrund der schnell auftretenden Versprödung stark zurück, so dass die Folie technisch unbrauchbar ist. Bereits nach 48 Stunden Temperaturbelastung tritt diese Versprödung auf.

20 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, eine transparente, flammhemmend ausgerüstete, UV-stabile, orientierte Folie mit einer Dicke im Bereich von von 5 bis 300 µm bereitzustellen, die neben einer wirtschaftlichen Herstellung, einer guten Verstretchbarkeit und guten mechanischen sowie optischen Eigenschaften, vor allem eine flammhemmende Wirkung, keine Versprödung nach Temperaturbelastung und  
25 eine hohe UV-Stabilität aufweist.

Eine flammhemmende Wirkung bedeutet, dass die transparente Folie in einer sogenannten Brandschutzprüfung die Bedingungen nach DIN 4102, Teil 2, und

insbesondere die Bedingungen nach DIN 4102, Teil 1, erfüllt und in die Baustoffklasse B 2, insbesondere B1, der schwer entflammaren Stoffe eingeordnet werden kann.

5 Desweiteren soll die Folie den UL-Test 94, den sogenannten "Vertical Burning Test for Flammability of Plastic Material", bestehen, so dass sie in die Klasse 94 VTM-0 eingestuft werden kann. Das bedeutet, dass die Folie 10 Sekunden nach Wegnahme des Bunsenbrenners nicht mehr brennt, dass nach 30 Sekunden kein Glühen mehr beobachtet wird und dass während der ganzen Zeit kein Abtropfen festgestellt wird.

10 Eine hohe UV-Stabilität bedeutet, dass die Folien durch Sonnenlicht oder andere UV-Strahlung nicht oder nur extrem wenig geschädigt werden, so dass sie sich für Außenanwendungen und/oder kritische Innenanwendungen eignen. Insbesondere sollen die Folien bei mehrjähriger Außenanwendungen nicht vergilben, keine Versprödungen oder Rißbildung der Oberfläche zeigen und auch keine Verschlechterung der mechanischen  
15 Eigenschaften aufweisen. Hohe UV-Stabilität bedeutet demnach, dass die Folie das UV-Licht absorbiert und Licht erst im sichtbaren Bereich hindurchtreten lässt.

Zu den geforderten guten optischen Eigenschaften zählten beispielsweise eine hohe Lichttransmission ( $\geq 84\%$ ), ein hoher Oberflächenglanz ( $\geq 120$ ), eine extrem niedrige  
20 Trübung ( $\leq 20\%$ ) sowie eine niedrige Gelbzahl ( $YID \leq 10$ ).

Zu den guten mechanischen Eigenschaften zählt unter anderem eine hoher E-Modul ( $E_{MD} > 3200 \text{ N/mm}^2$ ;  $E_{TD} > 3500 \text{ N/mm}^2$ ) sowie gute Reißfestigkeitswerte (in MD  $> 100 \text{ N/mm}^2$ ; in TD  $> 130 \text{ N/mm}^2$ ).

25 Zu der guten Verstreckbarkeit zählt, dass sich die Folie bei ihrer Herstellung sowohl in Längs- als auch in Querrichtung hervorragend und ohne Abrisse orientieren lässt.

Zu der wirtschaftlichen Herstellung zählt, dass die Kunststoffe bzw. die Kunststoffkomponenten, die zur Herstellung der schwer entflammaren Folie benötigt werden, mit Industrietrocknern, die dem Standard der Technik entsprechen, getrocknet werden können. Wesentlich ist, dass die Rohstoffe nicht verkleben und nicht thermisch abgebaut werden. Zu diesen Industrietrocknern nach dem Stand der Technik zählen

5 Vakuumtrockner, Wirbelschichttrockner, Fließbettrockner und Festbettrockner (Schachttrockner). Diese Trockner arbeiten im Schnitt bei Temperaturen zwischen 100 und 170 °C, wo die flammhemmend ausgerüsteten Kunststoffe verkleben und bergmännisch abgebaut werden müssen, so dass keine Folienherstellung möglich ist.

10 Bei dem am schonendsten trocknenden Vakuumtrockner durchläuft der Kunststoff einen Temperaturbereich von ca. 30°C bis 130 °C bei einem Vakuum von 50 mbar. Danach ist ein sogenanntes Nachtrocknen in einem Hopper bei Temperaturen von 100 bis 130 °C und einer Verweilzeit von 3-bis 6 Stunden erforderlich. Selbst dabei verklebt

15 der bekannte Kunststoff extrem.

Keine Versprödungen bei kurzer Temperaturbelastung bedeutet, dass die Folie nach 100 Stunden Tempervorgang bei 100 °C in einem Umluftofen keine Versprödung und keine schlechten mechanischen Eigenschaften aufweist.

20 Gelöst wird diese Aufgabe durch eine transparente Folie mit einer Dicke im Bereich 5 bis 300 µm, die als Hauptbestandteil einen kristallisierbaren Thermoplasten enthält und dadurch gekennzeichnet ist, dass die Folie mindestens einen UV-Stabilisator und ein Flammschutzmittel enthält, wobei mindestens das Flammschutzmittel erfindungsgemäß

25 als Masterbatch dem kristallisierbaren Thermoplasten bei der Folienherstellung direkt zudosiert wird, vorzugsweise auch der UV-Stabilisator.

Die erfindungsgemäße transparente Folie enthält als Hauptbestandteil einen kristallisierbaren Thermoplasten. Geeignete kristallisierbare bzw. teilkristalline

Thermoplasten sind beispielsweise Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat oder Polyethylenaphthalat, wobei Polyethylenterephthalat bevorzugt ist.

5 Erfindungsgemäß versteht man unter kristallisierbaren Thermoplasten kristallisierbare Homopolymere, kristallisierbare Copolymere, kristallisierbare Compounds, kristallisierbares Rezyklat und andere Variationen von kristallisierbaren Thermoplasten.

10 Die transparente Folie nach der vorliegenden Erfindung kann sowohl einschichtig als auch mehrschichtig sein. Die Folie kann ebenfalls mit diversen Copolyestern oder Haftvermittlern beschichtet sein.

15 Die transparente Folie enthält erfindungsgemäß neben dem kristallisierbaren Thermoplasten einen UV-Stabilisator und ein Flammschutzmittel. Das Flammschutzmittel wird dem kristallisierbaren Thermoplasten erfindungsgemäß über die sogenannte Masterbatch-Technologie direkt bei der Folienherstellung zudosiert, wobei die Konzentration an Flammschutzmittel in der fertigen Folie im Bereich zwischen 0,5 und 30 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 1 und 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Schicht des kristallisierbaren Thermoplasten, liegt.

20 Der UV-Stabilisator wird dem kristallisierbaren Thermoplasten zweckmäßigerweise ebenfalls über die sogenannte Masterbatch-Technologie direkt bei der Folienherstellung zudosiert, wobei die Konzentration des UV-Stabilisators in der fertigen Folie vorzugsweise im Bereich zwischen 0,01 Gew.-% und 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Schicht des kristallisierbaren Thermoplasten, liegt.

25 Licht, insbesondere der ultraviolette Anteil der Sonnenstrahlung, d. h. der Wellenlängenbereich von 280 bis 400 nm, leitet bei Thermoplasten Abbauvorgänge ein, als deren Folge sich nicht nur das visuelle Erscheinungsbild infolge von Farbänderung

bzw. Vergilbung ändert, sondern auch die mechanisch-physikalischen Eigenschaften negativ beeinflußt werden.

Die Inhibierung dieser photooxidativen Abbauvorgänge ist von erheblicher technischer und wirtschaftlicher Bedeutung, da andernfalls die Anwendungsmöglichkeiten von zahlreichen Thermoplasten drastisch eingeschränkt sind.

Polyethylenterephthalate beginnen beispielsweise schon unterhalb von 360nm UV-Licht zu absorbieren, ihre Absorption nimmt unterhalb von 320 nm beträchtlich zu und ist unterhalb von 300 nm sehr ausgeprägt. Die maximale Absorption liegt zwischen 280 und 300 nm.

In Gegenwart von Sauerstoff werden hauptsächlich Kettenspaltungen, jedoch keine Vernetzungen beobachtet. Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Carbonsäuren stellen die mengenmäßig überwiegenden Photooxidationsprodukte dar. Neben der direkten Photolyse der Estergruppen müssen noch Oxidationsreaktionen in Erwägung gezogen werden, die über Peroxidradikale ebenfalls die Bildung von Kohlendioxid zur Folge haben.

Die Photooxidation von Polyethylenterephthalaten kann auch über Wasserstoffabspaltung in  $\alpha$ -Stellung der Estergruppen zu Hydroperoxiden und deren Zersetzungsprodukten sowie zu damit verbundenen Kettenspaltungen führen (H. Day, D. M. Wiles: J. Appl. Polym. Sci 16, 1972, Seite 203).

UV-Stabilisatoren bzw. UV-Absorber als Lichtschutzmittel sind chemische Verbindungen, die in die physikalischen und chemischen Prozesse des lichtinduzierten Abbaus eingreifen können. Ruß und andere Pigmente können teilweise einen Lichtschutz bewirken. Diese Substanzen sind jedoch für transparente Folien ungeeignet, da sie zur Verfärbung oder Farbänderung führen. Für transparente, matte

Folien sind nur organische und metallorganische Verbindungen geeignet, die dem zu stabilisierenden Thermoplasten keine oder nur eine extrem geringe Farbe oder Farbänderung verleihen, d. h. die in dem Thermoplasten löslich sind.

5 Im Sinne der vorliegenden Erfindung geeignete UV-Stabilisatoren als Lichtschutzmittel sind UV-Stabilisatoren, die mindestens 70 %, vorzugsweise 80 %, besonders bevorzugt 90%, des UV-Lichtes im Wellenlängenbereich von 180 nm bis 380 nm, vorzugsweise 280 bis 350 nm absorbieren. Diese sind insbesondere geeignet, wenn sie im  
10 Temperaturbereich von 260 bis 300 °C thermisch stabil sind, d. h. sich nicht zersetzen und nicht zur Ausgasung führen. Geeignete UV-Stabilisatoren als Lichtschutzmittel sind beispielsweise 2-Hydroxybenzophenone, 2-Hydroxybenzotriazole, nickelorganische Verbindungen, Salicylsäureester, Zimtsäureester-Derivate, Resorcinmonobenzoate, Oxalsäureanilide, Hydroxybenzoesäureester, sterisch gehinderte Amine und Triazine, wobei die 2-Hydroxybenzotriazole und die Triazine bevorzugt sind.

15 Der oder die UV-Stabilisatoren sind vorzugsweise in der/den Deckschichten enthalten. Bei Bedarf kann auch die Kernschicht mit UV-Stabilisator ausgerüstet sein.

20 Es war völlig überraschend, dass der Einsatz der oben genannten UV-Stabilisatoren in Folien zu dem gewünschten Ergebnis führte. Der Fachmann hätte vermutlich zunächst versucht, eine gewisse UV-Stabilität über ein Antioxidanz zu erreichen, hätte jedoch bei Bewitterung festgestellt, dass die Folie schnell gelb wird.

25 Vor dem Hintergrund, dass UV-Stabilisatoren das UV-Licht absorbieren und somit Schutz bieten, hätte der Fachmann wohl handelsübliche Stabilisatoren eingesetzt. Dabei hätte er festgestellt, dass

- der UV-Stabilisator eine mangelnde thermische Stabilität hat und sich bei Temperaturen zwischen 200 °C und 240 °C zersetzt und ausgast;



- er große Mengen (ca. 10 bis 15 Gew.-%) UV-Stabilisator einarbeiten muß, damit das UV-Licht absorbiert wird und damit die Folie nicht geschädigt wird.

Bei diesen hohen Konzentrationen hätte er festgestellt, dass die Folie schon nach der Herstellung gelb ist, bei Gelbwertunterschieden (YID) um die 25. Desweiteren hätte er festgestellt, dass die mechanischen Eigenschaften negativ beeinflusst werden. Beim Verstrecken hätte er ungewöhnliche Probleme bekommen wie

- Abrisse wegen mangelnder Festigkeit, d. h. E-Modul zu niedrig;
- Düsenablagerungen, was zu Profilschwankungen führt;
- Walzenablagerungen vom UV-Stabilisator, was zu Beeinträchtigungen der optischen Eigenschaften (Klebedefekte, inhomogene Oberfläche) führt;
- Ablagerungen in Streck-, Fixierrahmen, die auf die Folie tropfen.

Daher war es mehr als überraschend, dass bereits mit niedrigen Konzentrationen des UV-Stabilisators ein hervorragender UV-Schutz erzielt wurde. Sehr überraschend war, dass sich bei diesem hervorragenden UV-Schutz

- der Gelbwert der Folie im Vergleich zu einer nicht stabilisierten Folie im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht ändert;
- sich keine Ausgasungen, keine Düsenablagerungen, keine Rahmenausdampfungen einstellten, wodurch die Folie eine exzellente Optik aufweist und ein ausgezeichnetes Profil und eine ausgezeichnete Planlage hat;
- sich die UV-stabilisierte Folie durch eine hervorragende Streckbarkeit auszeichnet, so dass sie verfahrenssicher und stabil auf high speed film lines bis zu Geschwindigkeiten von 420 m/min produktionssicher hergestellt werden kann.

Die Folie gemäß der Erfindung enthält mindestens ein Flammschutzmittel, das über die sogenannte Masterbatch-Technologie direkt bei der Folienherstellung zudosiert wird,

wobei die Konzentration des Flammschutzmittels im Bereich von 0,5 bis 30,0 Gew.-%, vorzugsweise von 1,0 bis 20,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Schicht des kristallisierbaren Thermoplasten, liegt. Bei der Herstellung des Masterbatches wird im allgemeinen ein Verhältnis von Flammschutzmittel zu Thermoplast im Bereich von 60 zu 40 Gew.-% bis 10 zu 90 Gew.-% eingehalten.

Zu den typischen Flammschutzmitteln gehören Bromverbindungen, Chlorparaffine und andere Chlorverbindungen, Antimontrioxid, Aluminiumtrihydrate, wobei die Halogenverbindungen aufgrund der entstehenden halogenhaltigen Nebenprodukte nachteilig sind. Desweiteren ist die geringe Lichtbeständigkeit einer damit ausgerüsteten Folie neben der Entwicklung von Halogenwasserstoffen im Brandfall extrem nachteilig.

Geeignete Flammschutzmitteln, die gemäß der Erfindung eingesetzt werden, sind beispielsweise organische Phosphorverbindungen wie Carboxyphosphinsäuren, deren Anhydride und Dimethyl-methylphosphonat. Erfindungswesentlich ist, dass die organische Phosphorverbindung im Thermoplast löslich ist, da andernfalls die geforderten optischen Eigenschaften nicht erfüllt werden.

Da die Flammschutzmittel im allgemeinen eine gewisse Hydrolyseempfindlichkeit aufweisen, kann der zusätzliche Einsatz eines Hydrolysestabilisators sinnvoll sein.

Als Hydrolysestabilisator werden im allgemeinen phenolische Stabilisatoren, Alkali-/Erdalkalistearate und/oder Alkali-/Erdalkalicarbonate in Mengen von 0,01 bis 1,0 Gew.-% eingesetzt. Phenolische Stabilisatoren werden in einer Menge von 0,05 bis 0,6 Gew.-%, insbesondere 0,15 bis 0,3 Gew.-% und mit einer Molmasse von mehr als 500 g/mol bevorzugt. Pentaerythrityl-Tetrakis-3-(3,5-di-Tertiärbutyl-4-Hydroxyphenyl)-Propionat oder 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-Tertiärbutyl-4-Hydroxybenzyl)benzol sind besonders vorteilhaft.

Daher war es mehr als überraschend, dass mittels Masterbatch-Technologie, einer geeigneten Vortrocknung und/oder Vorkristallisation und gegebenenfalls Einsatz von geringen Mengen eines Hydrolysestabilisators eine schwerentflammbare und thermoformbare Folie mit dem geforderten Eigenschaftsprofil wirtschaftlich und ohne Verklebung im Trockner herstellbar ist und dass die Folie nach Temperaturbelastung nicht versprödet und beim Knicken nicht bricht.

Sehr überraschend war, dass bei diesem hervorragenden Resultat und dem geforderten Flammenschutz und der hohen UV-Stabilität:

- Der Gelbwert der Folie im Vergleich zu einer nicht ausgerüsteten Folie im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht negativ beeinflusst ist,
- keine Ausgasungen, keine Düsenablagerungen, keine Rahmenausdampfungen auftreten, wodurch die Folie eine exzellente Optik aufweist, ein ausgezeichnetes Profil und eine hervorragende Planlage hat,
- sich die schwerentflammbare, UV-stabile Folie durch eine hervorragende Streckbarkeit auszeichnet, so dass sie verfahrenssicher und stabil auf »high-speed film-lines« bei Geschwindigkeiten von bis zu 420 m/min produktionssicher hergestellt werden kann.

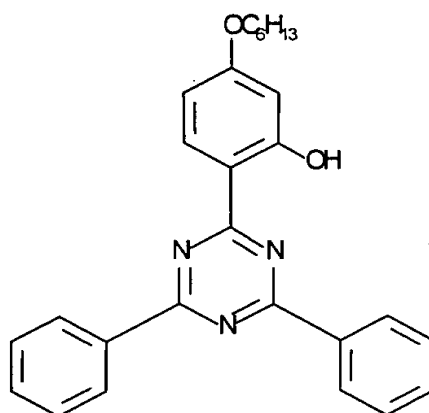
Damit ist eine Folie auch wirtschaftlich rentabel.

Desweiteren war es sehr überraschend, dass auch das bei der Produktion der Folie anfallende Verschnittmaterial, das Regenerat, wieder einsetzbar ist, ohne den Gelbwert der Folie negativ zu beeinflussen.

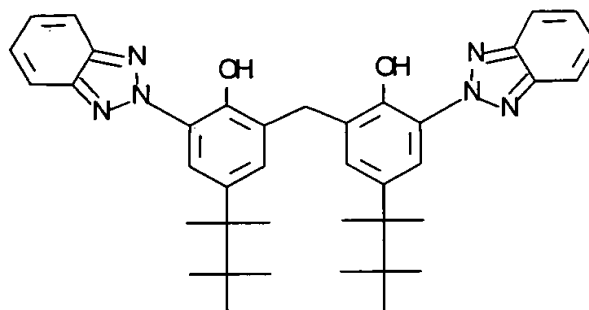
In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße, transparente, schwer entflammbare Folie als Hauptbestandteil ein kristallisierbares Polyethylenterephthalat, 1 bis 20 Gew.-% einer organischen im Polyethylenterephthalat löslichen

organischen Phosphorverbindung als Flammschutzmittel und 0,1 Gew.-% bis 1,0 Gew.-% eines Hydrolysestabilisators und 0,01 Gew.-% bis 5,0 Gew.-% eines im PET löslichen UV-Absorbers aus der Gruppe der 2-Hydroxybenzotriazole oder der Triazine.

- 5 In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Folie 0,01 Gew.-% bis 5,0 Gew.-% 2-(4,6-Diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-5-(hexyl)oxyphenol der Formel



oder 0,01 Gew.-% bis 5,0 Gew.-% 2,2-Methylen-bis(6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenol) der Formel



In einer bevorzugten Ausführungsform können auch Mischungen dieser beiden UV-Stabilisatoren oder Mischungen von mindestens einem dieser beiden UV-Stabilisatoren mit anderen UV-Stabilisatoren eingesetzt werden, wobei die Gesamtkonzentration an

Lichtschutzmittel vorzugsweise zwischen 0,01 Gew.-% und 5,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht an kristallisierbarem Polyethylenterephthalat, liegt.

Die transparente, UV-stabilisierende, schwerentflammbare Folie hat folgendes  
5 Eigenschaftsprofil:

Der Oberflächenglanz, gemessen nach DIN 67530 (Meßwinkel: 20°), ist größer als 100, vorzugsweise größer als 120, die Lichttransmission L, gemessen nach ASTM D 1003  
10 beträgt mehr als 80%, vorzugsweise mehr als 82% und die Trübung der Folie gemessen nach ASTM S 1003, beträgt weniger als 20%, vorzugsweise weniger als 15%, was für die erzielte UV-Stabilität in Kombination mit der Schwerentflammbarkeit überraschend gute Eigenschaften sind.

Die Standardviskosität SV (DCE) des Polyethylenterephthalats, gemessen in  
15 Dichloressigsäure nach DIN 53728, liegt zwischen 600 und 1000, vorzugsweise zwischen 700 und 900.

Die erfindungsgemäße transparente Polyethylenterephthalat-Folie, die mindestens einen UV-Stabilisator und ein Flammenschutzmittel enthält, kann sowohl einschichtig als  
20 auch mehrschichtig sein.

In der mehrschichtigen Ausführungsform ist die Folie aus mindestens einer Kernschicht und mindestens einer Deckschicht aufgebaut, wobei insbesondere ein dreischichtiger A-B-A oder A-B-C Aufbau bevorzugt ist.

Für diese Ausführungsform ist es wesentlich, dass das Polyethylenterephthalat der Kernschicht eine ähnliche Standardviskosität besitzt wie das Polyethylenterephthalat der Deckschicht(en), die an die Kernschicht angrenzt (angrenzen).

In einer besonderen Ausführungsform können die Deckschichten auch aus einem Polyethylenphthalat-Homopolymeren oder aus einem Ethylenterephthalat-Ethylenphthalat-Copolymeren oder einem Compound bestehen.

- 5 In dieser Ausführungsform haben die Thermoplaste der Deckschichten ebenfalls eine ähnliche Standardviskosität wie das Polyethylenterephthalat der Kernschicht.

In der mehrschichtigen Ausführungsform ist der UV-Stabilisator vorzugsweise in den Deckschichten enthalten. Bei Bedarf kann zusätzlich auch die Kernschicht mit UV-Stabilisator ausgerüstet sein.

10

In der mehrschichtigen Ausführungsform ist das Flammenschutzmittel vorzugsweise in der Kernschicht enthalten. Jedoch können bei Bedarf auch die Deckschichten mit Flammenschutzmittel ausgerüstet sein.

- 15 In einer anderen Ausführungsform können auch Flammenschutzmittel und UV-Stabilisator in den Deckschichten enthalten sein. Bei Bedarf und hohen Brandschutzanforderungen kann die Kernschicht additiv eine sogenannte "Grundausrüstung" an Flammenschutzmittel enthalten.

- 20 Anders als in der einschichtigen Ausführungsform bezieht sich hier die Konzentration des Flammenschutzmittels und des UV-Stabilisators in Gewichtsprozent auf das Gewicht der mit den Mitteln ausgerüsteten Schicht.

- 25 Ganz überraschend haben Bewitterungsversuche nach der Testspezifikation ISO 4892 mit dem Atlas CI65 Weather Ometer gezeigt, dass es im Falle einer dreischichtigen Folie durchaus ausreichend ist, die 0,5 µm bis 2 µm dicken Deckschichten mit UV-Stabilisatoren auszurüsten, um eine verbesserte UV-Stabilität zu erreichen.

Brandversuche nach DIN 4102 Teil 1 und Teil 2 sowie der UL-Test 94 haben ebenso überraschend gezeigt, dass erfindungsgemäße Folien die Anforderungen erfüllen.

5      Dadurch werden die mit der bekannten Koextrusionstechnologie hergestellten schwerentflammaren, UV-stabilisierten, mehrschichtigen Folien im Vergleich zu den komplett UV-stabilisierten und flammausgerüsteten Monofolien wirtschaftlich extrem interessant, da deutlich weniger Additive zum Erreichen einer vergleichbaren Schwerentflammbarkeit und UV-Stabilität benötigt werden.

10      Die Folie kann auch mindestens einseitig mit einer kratzfesten Beschichtung, mit einem Copolyester oder mit einem Haftvermittler versehen sein.

15      Bewitterungstests haben ergeben, dass die erfindungsgemäßen schwerentflammaren, UV-stabilisierten Folien selbst nach 5 bis 7 Jahren (aus den im einzelnen durchgeführten Bewitterungstests hochgerechnet) Außenanwendung im allgemeinen keine erhöhte Vergilbung, keine Versprödung, keinen Glanzverlust der Oberfläche, keine Rißbildung an der Oberfläche und keine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften aufweisen.

20      Bei der Herstellung der Folie wurde festgestellt, dass sich die schwerentflammbare, UV-stabilisierte Folie hervorragend in Längs- und in Querrichtung ohne Abrisse orientieren läßt. Desweiteren wurden keinerlei Ausgasungen im Produktionsprozess gefunden, die sich auf die Anwesenheit von UV-Stabilisator oder Flammschutzmittel zurückführen ließen, was erfindungswesentlich ist, da die meisten herkömmlichen UV-Stabilisatoren  
25      und Flammschutzmittel bei Extrusionstemperaturen von über 260°C sehr störende, unangenehme Ausgasungen zeigen, die auf die Zersetzung dieser Verbindungen unter den Verarbeitungsbedingungen zurückzuführen sind, und damit untauglich sind.

Überraschenderweise erfüllen schon erfindungsgemäße Folien im Dickenbereich von 5 bis 300 µm die Baustoffklasse B1 nach DIN 4102 Teil 1 und den UL-Test 94.

Bei der Herstellung der schwerentflammaren, UV-stabilen Folie wurde weiter festgestellt, dass sich das Flammenschutzmittel mittels Masterbatch-Technologie, einer geeigneten Vortrocknung bzw. Vorkristallisation des Flammschutzmasterbatches ohne Verklebungen im Trockner einarbeiten läßt, so dass eine wirtschaftliche Folienproduktion möglich ist.

Mehr als überraschend war, dass durch geringe Zugabe eines Hydrolysestabilisators im Flammschutz-Masterbatch die Einarbeitung nochmals erleichtert wird, so dass ohne Probleme die Durchsätze und damit die Produktionsgeschwindigkeiten erhöht werden können. In einer sehr speziellen Ausführungsform enthält die Folie noch in den Schichten, die mit Flammschutzmittel ausgerüstet sind, geringe Mengen eines Hydrolysestabilisators.

Messungen ergaben, dass die erfindungsgemäße Folie bei Temperaturbelastungen von 100 °C über einen längeren Zeitraum nicht versprödet, was mehr als überraschend ist. Dieses Resultat ist auf die synergistische Wirkung von geeigneter Vorkristallisation, Vortrocknung, Masterbatch-Technologie und Ausrüstung mit UV-Stabilisator zurückzuführen.

Desweiteren ist die erfindungsgemäße Folie ohne Umweltbelastung und ohne Verlust der mechanischen Eigenschaften problemlos rezyklierbar, wodurch sie sich beispielsweise für die Verwendung als kurzlebige Werbeschilder für den Messebau und andere Werbeartikel, wo Brandschutz gewünscht wird, eignet.



Die Herstellung der erfindungsgemäßen, transparenten, schwer entflammbaren, UV-stabilen Folie kann beispielsweise nach dem Extrusionsverfahren in einer Extrusionsstraße erfolgen.

5 Erfindungsgemäß wird das Flammenschutzmittel, ggf. mit dem Hydrolysestabilisator, über die Masterbatch-Technologie zugegeben. Das Flammenschutzmittel wird in einem Trägermaterial voll dispergiert. Als Trägermaterial kommen der Thermoplast selbst, wie z.B. das Polyethylenterephthalat oder auch andere Polymere, die mit dem Thermoplasten verträglich sind, in Frage.

10 Erfindungsgemäß kann der UV-Stabilisator bereits beim Thermoplast-Rohstoffhersteller zugegeben oder bei der Folienherstellung in den Extruder zudosiert werden.

15 Besonders bevorzugt ist die Zugabe des UV-Stabilisators über die Masterbatch-Technologie. Der UV-Stabilisator wird in einem festen Trägermaterial voll dispergiert. Als Trägermaterialien kommen gewisse Harze, der Thermoplast selbst, wie z.B. das Polyethylenterephthalat oder auch andere Polymere, die mit dem Thermoplasten ausreichend verträglich sind, in Frage.

20 Wichtig bei der Masterbatch-Technologie ist, dass die Korngröße und das Schüttgewicht des Masterbatches ähnlich der Korngröße und dem Schüttgewicht des Thermoplasten ist, so dass eine homogene Verteilung und damit eine homogene UV-Stabilisierung erfolgen kann.

25 Die Polyesterfolien können nach bekannten Verfahren aus einem Polyesterrohstoff mit ggf. weiteren Rohstoffen, dem Flammenschutzmittel, ggf. dem Hydrolysestabilisator, dem UV-Stabilisator und/oder weiteren üblichen Additiven in üblicher Menge von 1,0 bis max. 30 Gew.-% sowohl als Monofolie als auch als mehrschichtige, ggf. koextrudierte Folien mit gleichen oder unterschiedlich ausgebildeten Oberflächen hergestellt werden,

wobei eine Oberfläche beispielsweise pigmentiert ist und die andere Oberfläche kein Pigment enthält. Ebenso können eine oder beide Oberflächen der Folie nach bekannten Verfahren mit einer üblichen funktionalen Beschichtung versehen werden.

- 5 Erfindungswesentlich ist, dass das Masterbatch, welches das Flammenschutzmittel und gegebenenfalls den Hydrolysestabilisator enthält, vorkristallisiert bzw. vorgetrocknet wird. Diese Vortrocknung beinhaltet ein gradielles Erhitzen des Masterbatches unter reduziertem Druck ( 20 bis 80 mbar, vorzugsweise 30 bis 60 mbar, insbesondere 40 bis 10 50 mbar ) und unter Rühren und gegebenenfalls ein Nachtrocknen bei konstanter, erhöhter Temperatur ebenfalls unter reduziertem Druck. Das Masterbatch wird vorzugsweise bei Raumtemperatur aus einem Dosierbehälter in der gewünschten Abmischung zusammen mit den Polymeren der Basis- und/oder Deckschichten und ggf. anderen Rohstoffkomponenten chargenweise in einem Vakuumtrockner, der im Laufe der Trocken- bzw. Verweilzeit ein Temperaturspektrum von 10 °C bis 160°C, 15 vorzugsweise 20°C bis 150°C, insbesondere 30°C bis 130°C durchläuft, gefüllt. Während der ca. 6-stündigen, vorzugsweise 5-stündigen, insbesondere 4-stündigen Verweilzeit wird die Rohstoffmischung mit 10 bis 70 Upm, vorzugsweise 15 bis 65 Upm, insbesondere 20 bis 60 Upm gerührt. Das so vorkristallisierte bzw. vorgetrocknete Rohstoffgemisch wird in einem nachgeschalteten ebenfalls evakuierten Behälter bei 90° 20 bis 180 °C, vorzugsweise 100°C bis 170°C, insbesondere 110°C bis 160°C für 2 bis 8 Stunden, vorzugsweise 3 bis 7 Stunden, insbesondere 4 bis 6 Stunden nachgetrocknet

- Bei dem bevorzugten Extrusionsverfahren zur Herstellung der Polyesterfolie wird das aufgeschmolzene Polyestermaterial durch eine Schlitzdüse extrudiert und als 25 weitgehend amorphe Vorfolie auf einer Kühlwalze abgeschreckt. Diese amorphe Vorfolie wird anschließend erneut erhitzt und in Längs- und Querrichtung bzw. in Quer- und Längsrichtung bzw. in Längs-, in Quer- und nochmals und Längsrichtung und/oder Querrichtung gestreckt. Die Strecktemperaturen liegen im allgemeinen bei  $T_g + 10^\circ\text{C}$  bis  $T_g + 60^\circ\text{C}$  ( $T_g$  = Glasstemperatur), das Streckverhältnis der Längsstreckung liegt

5 üblicherweise bei 2 bis 6, insbesondere bei 3 bis 4,5, das der Querstreckung liegt bei 2 bis 5, insbesondere bei 3 bis 4,5 und das der ggf. durchgeführten zweiten Längs- bzw. Querstreckung liegt bei 1,1 bis 5. Die erste Längsstreckung kann ggf. gleichzeitig mit der Querstreckung (Simultanstreckung) durchgeführt werden. Anschließend folgt die Thermofixierung der Folie bei Ofentemperaturen von 180 bis 260 °C, insbesondere bei 220 bis 250 °C. Anschließend daran wird die Folie abgekühlt und aufgewickelt.

10 Durch die überraschende Kombination ausgezeichneter Eigenschaften eignet sich die erfindungsgemäße Folie hervorragend für eine Vielzahl verschiedener Anwendungen, beispielsweise für Innenraumverkleidungen, für Messebau und Messeartikel, als Displays, für Schilder, für Schutzverglasungen von Maschinen und Fahrzeugen, im Beleuchtungssektor, im Laden- und Regalbau, als Werbeartikel, Kaschiermedium, für Gewächshäuser, Überdachungen, Außenverkleidungen, Abdeckungen, Anwendungen im Bausektor und Lichtwerbepprofile, Schattenmatten, Elektroanwendungen.

15 Die Erfindung wird im folgenden anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Die Messungen der einzelnen Eigenschaften erfolgt dabei gemäß der folgenden Normen bzw. Verfahren:

20 **Meßmethoden**

**Oberflächenglanz**

Der Oberflächenglanz wird bei einem Meßwinkel von 20° nach DIN 67530 gemessen.

25 **Lichttransmission**

Unter der Lichttransmission ist das Verhältnis des insgesamt durchgelassenen Lichtes zur einfallenden Lichtmenge zu verstehen.

Die Lichttransmission wird mit dem Meßgerät "® HAZEGARD plus" nach ASTM D 1003 gemessen.

### **Trübung**

5. Trübung ist der prozentuale Anteil des durchgelassenen Lichtes, der vom eingestrahnten Lichtbündel im Mittel um mehr als 2,5° abweicht. Die Bildschärfe wird unter einem Winkel kleiner 2,5° ermittelt.

Die Trübung wird mit dem Meßgerät "HAZEGARD plus" nach ASTM D 1003

10

### **Oberflächendefekte**

Die Oberflächendefekte werden visuell bestimmt.

### **Mechanische Eigenschaften**

- 15 Der E-Modul, die Reißfestigkeit und die Reißdehnung werden in Längs- und Querrichtung nach ISO 527-1-2 gemessen.

### **SV (DCE), IV (DVE)**

Die Standardviskosität SV (DCE) wird angelehnt an DIN 53726 in Dichloressigsäure gemessen.

20

Die intrinsische Viskosität (IV) berechnet sich wie folgt aus der Standardviskosität

$$IV (DCE) = 6,67 \cdot 10^{-4} SV (DCE) + 0,118$$

### **Brandverhalten**

Das Brandverhalten wird nach DIN 4102, Teil 2, Baustoffklasse B2, und nach DIN 4102, Teil 1, Baustoffklasse B1, sowie nach dem UL-Test 94 ermittelt.

### **Bewitterung (beidseitig), UV-Stabilität**

Die UV-Stabilität wird nach der Testspezifikation ISO 4892 wie folgt geprüft

	Testgerät	:	Atlas Ci 65 Weather Ometer
	Testbedingungen	:	ISO 4892, d. h. künstliche Bewitterung
5	Bestrahlungszeit	:	1000 Stunden (pro Seite)
	Bestrahlung	:	0,5 W/m <sup>2</sup> , 340 nm
	Temperatur	:	63 °C
	Relative Luftfeuchte	:	50 %
	Xenonlampe	:	innerer und äußerer Filter aus Borosilikat
10	Bestrahlungszyklen	:	102 Minuten UV-Licht, dann 18 Minuten UV-Licht mit Wasserbesprühung der Proben dann wieder 102 Minuten UV-Licht usw.

15 Numerische Werte von < 0,3 sind vernachlässigbar und bedeuten, dass keine signifikante Farbänderung vorliegt.

### Gelbwert

20 Der Gelbwert (YID) ist die Abweichung von der Farblosigkeit in Richtung "Gelb" und wird gemäß DIN 6167 gemessen. Gelbwerte (YID) von < 5 sind visuell nicht sichtbar.

Bei nachstehenden Beispielen und Vergleichsbeispielen handelt es sich jeweils um transparente Folien unterschiedlicher Dicke, die auf der beschriebenen Extrusionsstraße hergestellt wurden.

25 Alle Folien wurden zunächst nach der Testspezifikation ISO 4892 beidseitig je 1000 Stunden pro Seite mit dem Atlas Ci 65 Weather Ometer der Fa. Atlas bewittert und anschließend bezüglich ihrer mechanischen Eigenschaften, dem Gelbwert (YID), der Oberflächendefekte, der Lichttransmission und des Glanzes geprüft.

An allen Folien wurden Brandtests nach DIN 4102, Teil 2 und Teil 1, und nach UL-Test 94 durchgeführt.

## Beispiele

5

### Beispiel 1

10 Es wird eine 50 µm dicke, transparente Folie hergestellt, die als Hauptbestandteil Polyethylenterephthalat, 0,2 Gew.-% <sup>®</sup>Sylobloc als Antiblockmittel, 4 Gew.-% der organischen Phosphorverbindung als Flammenschutzmittel und 1,0 Gew.-% des UV-Stabilisators 2-(4,6-Diphenyl-1,3,5 triazin-2yl)-5-(hexyl) oxyphenol (<sup>®</sup>Tinuvin 1577) enthält.

Zwecks homogener Verteilung werden 0,2 Gew.-% Sylobloc direkt beim Rohstoffhersteller in das Polyethylenterephthalat (PET) eingearbeitet.

15

Das Polyethylenterephthalat, aus dem die transparente Folie hergestellt wird, hat eine Standardviskosität SV (DCE) von 810, was einer intrinsischen Viskosität IV (DCE) von 0,658 dl/g entspricht.

20

Tinuvin 1577 hat einen Schmelzpunkt von 149 °C und ist bis ca. 330 °C thermisch stabil. Der UV-Stabilisator Tinuvin 1577 wird in Form eines Masterbatches zudosiert. Das Masterbatch setzt sich aus 5 Gew.-% Tinuvin 1577 als Wirkstoffkomponente und 95 Gew.-% PET mit einer Standardviskosität von SC (DCE) = 810, was einer intrinsischen Viskosität IV (DCE) von 0,658 dl/g entspricht.

25

Bei dem Flammenschutzmittel handelt es sich die organische Phosphorverbindung Dimethyl-Methylphosphonat <sup>®</sup> Amgard P 1045 der Fa. Albright & Wilson, die in PET löslich ist.

Das Flammschutzmittel wird ebenfalls in Form eines Masterbatches zudosiert. Das Masterbatch setzt sich aus 20 Gew.-% Flammschutzmittel und 80 Gew.-% PET mit einer Standardviskosität SV (DCE) von 810 zusammen.

5 Beide Masterbatche haben ein Schüttgewicht von 750 kg/m<sup>3</sup>.

10 40 Gew.-% PET mit 0,2 Gew.-% Sylobloc, 30 Gew.-% PET-Rezyklat, 10 Gew.-% UV-Masterbatch und 20 Gew.-% Flammschutz-Masterbatch werden bei Raumtemperatur aus separaten Dosierbehältern in einen Vakuumtrockner gefüllt, der von dem Einfüllzeitpunkt bis zum Ende der Verweilzeit ein Temperaturspektrum von 25 °C bis 130 °C durchläuft. Während der ca. 4-stündigen Verweilzeit wird das Rohstoffgemisch mit 61 Upm gerührt.

15 Das vorkristallisierte bzw. vorgetrocknete Rohstoffgemisch wird in dem nachgeschalteten, ebenfalls unter Vakuum stehenden Hopper bei 140 °C 4 Stunden nachgetrocknet.

20 Anschließend wird mit dem beschriebenen Extrusionsverfahren die 50 µm Monofolie hergestellt.

Die hergestellte transparente PET-Folie hat folgendes Eigenschaftsprofil:

	Dicke	:	50 µm
	Oberflächenglanz 1. Seite	:	155
25	(Messwinkel 20°) 2. Seite	:	152
	Lichttransmission	:	91 %
	Trübung	:	4,0 %
	Oberflächendefekte pro-m <sup>2</sup>	:	keine
	(Risse, Versprödungen)		

	E-Modul längs	:	4100 N/mm <sup>2</sup>
	E-Modul quer	:	5400 N/mm <sup>2</sup>
	Reissfestigkeit längs	:	170 N/mm <sup>2</sup>
	Reissfestigkeit quer	:	260 N/mm <sup>2</sup>
5	Gelbzahl (YID)	:	3,1

Nach 200 Stunden Tempern bei 100 °C im Umlufttrocknerschrank sind die mechanischen Eigenschaften unverändert. Die Folie zeigt keinerlei Versprödungserscheinungen.

10

Die Folie erfüllt nach DIN 4102 Teil 2/Teil 1 die Baustoffklassen B 2 und B 1. Die Folie besteht den UL-Test 94.

15

Nach je 1000 Stunden Bewitterung pro Seite mit dem Atlas Ci 65 Weather Ometer zeigt die PET-Folie folgende Eigenschaften:

	Dicke	:	50 µm
	Oberflächenglanz 1. Seite	:	148
	(Messwinkel 20°) 2. Seite	:	146
20	Lichttransmission	:	89,9 %
	Trübung	:	4,2 %
	Oberflächendefekte pro m <sup>2</sup> (Risse, Versprödungen)	:	keine
	E-Modul längs	:	3950N/mm <sup>2</sup>
25	E-Modul quer	:	5200 N/mm <sup>2</sup>
	Reissfestigkeit längs	:	151 N/mm <sup>2</sup>
	Reissfestigkeit quer	:	238 N/mm <sup>2</sup>
	Gelbzahl (YID)	:	3,1



## Beispiel 2

Nach der Koextrusionstechnologie wird eine 17 µm dicke mehrschichtige PET-Folie mit der Schichtreihenfolge A-B-A hergestellt, wobei B die Kernschicht und A die Deckschichten repräsentieren. Die Kernschicht ist 15 µm dick und die beiden  
5 Deckschichten, die die Kernschicht überziehen, besitzen eine Dicke von jeweils 1 µm.

Das für die Kernschicht B eingesetzt Polyethylterephthalat ist identisch mit dem Polymer aus Beispiel 1, enthält aber kein Sylobloc. Die Kernschicht enthält 0,2 Gew.-% Hydrolysestabilisator und 5 Gew.-% Flammschutzmittel. Der Hydrolysestabilisator und  
10 das Flammschutzmittel werden wie im Beispiel 1 in Form eines Masterbatches zudosiert. Das Masterbatch setzt sich aus 25 Gew.-% Flammschutzmittel, 1 Gew.-% Hydrolysestabilisator und 74 Gew.-% Polyethylterephthalat zusammen. Der Hydrolysestabilisator und das Flammschutzmittel sind identisch mit den in Beispiel 1 eingesetzten Wirkstoffen.

Das Polyethylterephthalat der Deckschichten A ist identisch mit dem Polyethylterephthalat aus Beispiel 1, d.h. der Deckschichtrohstoff ist mit 0,2 Gew.-% Sylobloc ausgerüstet. Die Deckschichten enthalten keinen Hydrolysestabilisator und kein Flammschutzmittel. Die Deckschichten enthalten zusätzlich 1,0 Gew.-% Tinuvin  
20 1577, was direkt beim Rohstoffhersteller in dieser Menge eingearbeitet wurde.

Für die Kernschicht werden 50 Gew.-% Polyethylterephthalat, 30 Gew.-% Polyethylterephthalat-Rezyklat und 20 Gew.-% des Masterbatches entsprechend Beispiel 1 vorkristallisiert, vorgetrocknet und nachgetrocknet.

Der Deckschichtrohstoff, der Sylobloc und 1 Gew.-% Tinuvin 1577 enthält, erfährt keine besondere Trocknung. Mittels Koextrusionstechnologie wird eine 17 µm dicke Folie mit der Schichtreihenfolge A-B-A hergestellt, die folgendes Eigenschaftsprofil zeigt:

# Mitsubishi Polyester Film GmbH

- 25 -

	Schichtaufbau	:	A-B-A
	Dicke	:	17 µm
	Oberflächenglanz 1. Seite	:	174
	(Messwinkel 20°) 2. Seite	:	169
5	Lichttransmission	:	94,2 %
	Trübung	:	2,1 %
	Oberflächendefekte pro m² (Risse, Versprödungen)	:	keine
	E-Modul längs	:	4100 N/mm²
10	E-Modul quer	:	4720 N/mm²
	Reissfestigkeit längs	:	180 N/mm²
	Reissfestigkeit quer	:	205 N/mm²
	Gelbzahl (YID)	:	2,9
15	Nach 200 Stunden Tempern bei 100 °C im Umluftrocknerschrank sind die mechanischen Eigenschaften unverändert. Die Folie zeigt keinerlei Versprödungserscheinungen.		
20	Die Folie erfüllt nach DIN 4102, Teil 2 und Teil 1, die Baustoffklassen B 2 und B 1. Die Folie besteht den UL-Test.		
	Nach je 1000 Stunden Bewitterung pro Seite mit dem Atlas Ci 65 Weather Ometer zeigt die PET-Folie folgende Eigenschaften:		
25	Dicke	:	17 µm
	Oberflächenglanz 1. Seite	:	168
	(Messwinkel 20°) 2. Seite	:	160
	Lichttransmission	:	91,6 %
	Trübung	:	2,9 %

	Oberflächendefekte pro m <sup>2</sup> (Risse, Versprödungen)	:	keine
	E-Modul längs	:	3800N/mm <sup>2</sup>
	E-Modul quer	:	4450 N/mm <sup>2</sup>
5	Reissfestigkeit längs	:	150 N/mm <sup>2</sup>
	Reissfestigkeit quer	:	170 N/mm <sup>2</sup>
	Gelbzahl (YID)	:	3,5

### Beispiel 3

10 Entsprechend Beispiel 2 wird eine 20 µm dicke A-B-A-Folie hergestellt, wobei die Kernschicht B 16 µm und die Deckschichten A jeweils 2 µm dick sind.

Die Kernschicht B enthält nur 5 Gew.-% des Flammenschutzmittel-Masterbatches aus Beispiel 2.

15 Die Deckschichten sind identisch mit denen aus Beispiel 2, enthalten aber noch zusätzlich 20 Gew.-% des Flammenschutz-Masterbatches, welches in Beispiel 2 nur für die Kernschicht eingesetzt wurde.

20 Die Rohstoffe und die Masterbatche für die Kernschicht und die Deckschichten werden entsprechend Beispiel 1 vorkristallisiert, vorgetrocknet und nachgetrocknet. Die mittels Koextrusionstechnologie hergestellte, mehrschichtige 20 µm Folie hat folgendes Eigenschaftsprofil:

25	Schichtaufbau	:	A-B-A
	Dicke	:	20 µm
	Oberflächenglanz 1. Seite	:	168
	(Messwinkel 20°) 2. Seite	:	163
	Lichttransmission	:	94,0 %

	Trübung	:	2,2 %
	Oberflächendefekte pro m <sup>2</sup> (Risse, Versprödungen)	:	keine
	E-Modul längs	:	4000 N/mm <sup>2</sup>
5	E-Modul quer	:	4700 N/mm <sup>2</sup>
	Reissfestigkeit längs	:	180 N/mm <sup>2</sup>
	Reissfestigkeit quer	:	205 N/mm <sup>2</sup>
	Gelbzahl (YID)	:	2,9

10 Nach 200 Stunden Tempern bei 100 °C im Umlufttrocknerschrank sind die mechanischen Eigenschaften unverändert. Die Folie zeigt keinerlei Versprödungserscheinungen.

15 Die Folie erfüllt nach DIN 4102 Teil 2 und Teil 1 die Baustoffklassen B 2 und B 1. Die Folie besteht den UL-Test.

Nach je 1000 Stunden Bewitterung pro Seite mit dem Atlas Ci 65 Weather Ometer zeigt die PET-Folie folgende Eigenschaften:

20	Dicke	:	20 µm
	Oberflächenglanz 1. Seite	:	161
	(Messwinkel 20°) 2. Seite	:	155
	Lichttransmission	:	91,2 %
	Trübung	:	3,1 %
25	Oberflächendefekte pro m <sup>2</sup> (Risse, Versprödungen)	:	keine
	E-Modul längs	:	3750 N/mm <sup>2</sup>
	E-Modul quer	:	4400 N/mm <sup>2</sup>
	Reissfestigkeit längs	:	150 N/mm <sup>2</sup>

Reissfestigkeit quer : 165 N/mm<sup>2</sup>  
Gelbzahl (YID) : 3,6

### Vergleichsbeispiel 1

- 5 Beispiel 2 wird wiederholt. Die Folie wird aber nicht mit UV-Stabilisatoren und nicht mit Flammschutzmittel-Masterbatch ausgerüstet, d.h. die Folie enthält keinen Hydrolysestabilisator, kein Flammschutzmittel und keinen UV-Stabilisator.

- 10 Das Eigenschaftsprofil der unausgerüsteten Folie ist dem der ausgerüsteten Folie aus Beispiel 2 vergleichbar.

Die unausgerüstete Folie erfüllt die Tests nach DIN 4102, Teil 1 und Teil 2, sowie den UL Test 94 nicht.

- 15 Nach 1000 Stunden Bewitterung pro Seite mit dem Atlas CI Weather Ometer weist die Folie an den Oberflächen Risse und Versprödungserscheinungen auf. Ein präzises Eigenschaftsprofil – insbesondere die mechanischen Eigenschaften – kann daher nicht mehr gemessen werden. Außerdem zeigt die Folie eine visuell sichtbare Gelbfärbung.
-

5 Patentansprüche

1. Transparente, schwerentflammbare, UV-stabile, orientierte Folie aus einem kristallisierbaren Thermoplasten, deren Dicke im Bereich von 5 µm bis 300 µm liegt, dadurch gekennzeichnet, dass die Folie mindestens einen UV-Stabilisator und mindestens ein Flammschutzmittel enthält, wobei mindestens das Flammschutzmittel dem kristallisierbaren Thermoplasten bei der Folienherstellung als Masterbatch direkt zudosiert wird, vorzugsweise auch der UV-Stabilisator.

2. Folie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie als kristallisierbaren Thermoplasten Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat oder Polyethylenaphthalat enthält, vorzugsweise Polyethylenterephthalat.

3. Folie nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie einschichtig oder mehrschichtig ist und dass sie zusätzlich mit Copolyestern oder Haftvermittlern beschichtet ist.

4. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie das Flammschutzmittel in einer Menge im Bereich zwischen 0,5 und 30 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 1 und 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Schicht des kristallisierbaren Thermoplasten, enthält.

5. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie den UV-Stabilisator in einer Menge im Bereich zwischen 0,01 und 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Schicht des kristallisierbaren Thermoplasten, enthält.

6. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass sie als UV-Stabilisatoren Lichtschutzmittel aus der Gruppe der 2-Hydroxybenzophenone, 2-Hydroxybenzotriazole, nickelorganische Verbindungen, Salicylsäureester, Zimtsäureester-Derivate, Resorcinmonobenzoate, Oxalsäureanilide, Hydroxybenzoesäureester, sterisch gehinderte Amine und Triazine enthält, wobei die 2-Hydroxybenzotriazole und die Triazine bevorzugt sind.

7. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Flammschutzmittel organische Phosphorverbindungen enthält; insbesondere solche organischen Phosphorverbindungen, die in Polyethylenterephthalat löslich sind.

8. Folie nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Flammschutzmittel den Bisglykolester von 2-Carboxyethyl-methyl-phosphinsäure bzw. von deren cyclischem Anhydrid, dem 2-Methyl-2,5-dioxo-1,2-oxophospholan enthält.

9. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich einen Hydrolysestabilisator in einer Menge im Bereich von 0,1 bis 1,0 Gew.-% aus der Gruppe enthaltend Alkali-/Erdalkalistearate und/oder Alkali-/Erdalkalicarbonate enthält, oder in einer Menge von 0,05 bis 0,6 Gew.-%, insbesondere von 0,1 bis 0,3 Gew.-%, aus der Gruppe der phenolischen Stabilisatoren mit einer Molmasse von mehr als 500 g/mol, insbesondere Penataerythryl-Tetrakis-3-(3,5-di-Tertiärbutyl-4-Hydroxyphenyl)-Propionat oder 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-Tertiärbutyl-4-Hydroxybenzyl)benzol.

10. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass sie als organische Phosphorverbindung langkettige, verkapselte Ammoniumpolyphosphate oder Carboxyphosphinsäuren oder deren Anhydride enthält und neben dem Hydrolysestabilisator 0,01 bis 5,0 Gew.-% 2-(4,6-Diphenyl-1,3,5-

triazin-2-yl)-5-(hexyl)oxy-phenol oder 0,01 bis 5,0 Gew.-% 2,2-Methylen-bis(6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenol oder Mischungen dieser UV-Stabilisatoren oder Mischungen von mindestens einem dieser beiden UV-Stabilisatoren mit anderen UV-Stabilisatoren, wobei die Gesamtmenge an UV-Stabilisator zwischen 0,01 und 5,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht an kristallisierbarem Polyethylenterephthalat, liegt.

11. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass ihr Oberflächenglanz, gemessen nach DIN 67530 (Meßwinkel: 20°), größer als 100, vorzugsweise größer als 120 ist, dass ihre Lichttransmission L, gemessen nach ASTM D 1003 mehr als 80%, vorzugsweise mehr als 82% beträgt und dass ihre Trübung gemessen nach ASTM S 1003, weniger als 20% beträgt, vorzugsweise weniger als 15%.

12. Verfahren zum Herstellen einer transparenten, schwer entflammbaren, UV-stabilen Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 11 nach dem Extrusionsverfahren in einer Extrusionsstraße, dadurch gekennzeichnet, dass das Flammschutzmittel, ggf. zusammen mit dem Hydrolysestabilisator, über die Masterbatch-Technologie zugegeben wird, wobei das Flammschutzmittel in einem festen Trägermaterial wie dem Thermoplasten selbst, Polyethylenterephthalat oder einem anderen Polymer, das mit dem Thermoplasten verträglich ist, voll dispergiert ist.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich auch der UV-Stabilisator über die Masterbatch-Technologie zugegeben wird, wobei der UV-Stabilisator in einem festen Trägermaterial wie Harz, dem Thermoplasten selbst, Polyethylenterephthalat oder einem anderen Polymer, das mit dem Thermoplasten ausreichend verträglich ist, voll dispergiert ist.



14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Korngröße und das Schüttgewicht des Masterbatches ähnlich der Korngröße und dem Schüttgewicht des Thermoplasten eingestellt wird.
- 5 15. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Masterbatch, welches das Flammenschutzmittel und den Hydrolysestabilisator enthält, vorkristallisiert bzw. vorgetrocknet wird, wobei das Masterbatch bei Raumtemperatur aus einem Dosierbehälter in der gewünschten Abmischung zusammen mit dem Thermoplasten und ggf. anderen Rohstoffkomponenten chargenweise in einen Vakuumtrockner eingefüllt wird, der dann im Laufe der Trocken- bzw. Verweilzeit ein Temperaturspektrum von 20 bis 130 °C durchläuft, und wobei während der 2- bis 4-stündigen Verweilzeit die Rohstoffmischung mit 10 bis 70 Upm gerührt wird.
- 10
- 15 16. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass das vorkristallisierte bzw. vorgetrocknete Rohstoffgemisch in einem nachgeschalteten ebenfalls evakuierten Behälter bei einer Temperatur im Bereich von 100 bis 170 °C nachgetrocknet wird.
- 20
- 25 17. Verwendung einer Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 11, hergestellt nach einem Verfahren der Ansprüche 12 bis 16 für Innenraumverkleidungen, für den Messebau, für Messeartikel, als Display, für Schilder, für Schutzverglasungen von Maschinen und Fahrzeugen, im Beleuchtungssektor, im Laden- und Regalbau, als Werbeartikel, als Kaschiermedium, für Gewächshäuser, für Überdachungen, für Außenverkleidungen, für Abdeckungen und für Anwendungen im Bausektor wie Lichtwerbepprofile, Schattenmatten oder Elektroanwendungen.
-

5 Zusammenfassung

Transparente, schwerentflammbare, UV-stabile Folie aus einem kristallisierbaren Thermoplasten, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

- 10 Die vorliegende Erfindung betrifft eine transparente, schwerentflammbare, UV-stabile, orientierte Folie aus einem kristallisierbaren Thermoplasten, deren Dicke im Bereich von 5 µm bis 300 µm liegt. Die Folie enthält mindestens einen UV-Stabilisator und mindestens ein Flammenschutzmittel, wobei mindestens das Flammenschutzmittel dem kristallisierbaren Thermoplasten bei der Folienherstellung als Masterbatch direkt
- 15 zudosiert wird, vorzugsweise auch der UV-Stabilisator. Die Folie kann ein- oder mehrschichtig sein, der UV-Stabilisator kann aus der Gruppe der 2-Hydroxybenzophenone, der 2-Hydroxybenzotriazole, der nickelorganischen Verbindungen, der Salicylsäureester, der Zimtsäureester-Derivate, der Resorcinmonobenzoate, der Oxalsäureanilide, der Hydroxybenzoesäureester, der sterisch gehinderten Amine und
- 20 Triazine ausgewählt sein und das Flammenschutzmittel kann eine organische Phosphorverbindung sein, insbesondere eine solche organische Phosphorverbindung, die in Polyethylenterephthalat löslich ist.
-